

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/03946

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>6</sup> C08J3/12, C08L27/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>6</sup> C08J3/12-16, C08L27/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-1998
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-1998	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-1998

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	JP, 10-298300, A (Daikin Industries, Ltd.), 10 November, 1998 (10. 11. 98), Claims (Family: none)	1-7
PX	JP, 9-241387, A (Du Pont-Mitsui Fluorochemicals Co., Ltd.), 16 September, 1997 (16. 09. 97), Claims & EP, 794213, A	1-7
X	JP, 5-39360, A (Japan Gore-Tex Inc.), 19 February, 1993 (19. 02. 93), Claims ; page 5, left column, lines 29 to 44 & EP, 526797, A	1, 3, 4
A	JP, 8-208929, A (Hoechst AG.), 13 August, 1996 (13. 08. 96), Claims & EP, 708131, B & DE, 4437685, A & CA, 2158528, A & ZA, 9508880, A & MX, 9504457, A	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
"E" earlier document but published on or after the international filing date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
1 December, 1998 (01. 12. 98)

Date of mailing of the international search report  
8 December, 1998 (08. 12. 98)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/03946

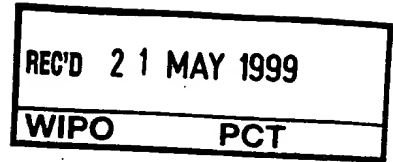
C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 4-309548, A (Daikin Industries, Ltd.), 2 November, 1992 (02. 11. 92), Claims (Family: none)	1-10

PCT

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)  
[PCT36条及びPCT規則70]



出願人又は代理人 の書類記号 FP-5693PCT	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知(様式PCT/ IPEA/416)を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP98/03946	国際出願日 (日.月.年) 03.09.98	優先日 (日.月.年) 08.09.97
国際特許分類(IPC) Int.Cl <sup>8</sup> C08J3/12, C08L27/18		
出願人(氏名又は名称) ダイキン工業株式会社		

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条(PCT36条)の規定に従い送付する。
2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 3 ページからなる。
- ☐ この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。  
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)  
この附属書類は、全部で        ページである。

3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。
- I ☒ 国際予備審査報告の基礎
  - II ☐ 優先権
  - III ☒ 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
  - IV ☐ 発明の単一性の欠如
  - V ☐ PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
  - VI ☐ ある種の引用文献
  - VII ☐ 国際出願の不備
  - VIII ☐ 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 11.01.99	国際予備審査報告を作成した日 07.05.99	
名称及びあて先 日本国特許庁(IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員) 吉澤 英一 電話番号 03-3581-1101 内線 3493	4 J 9543

様式PCT/IPEA/409(表紙)(1998年7月)

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に  
 応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。  
 PCT規則70.16, 70.17)

☒ 出願時の国際出願書類

- ☐ 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ、 出願時に提出されたもの  
 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 出願時に提出されたもの  
 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 PCT19条の規定に基づき補正されたもの  
 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、 出願時に提出されたもの  
 図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
 図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 出願時に提出されたもの  
 明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
 明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である \_\_\_\_\_ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語  
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語  
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表  
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表  
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった  
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

- ☐ 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ  
☐ 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項  
☐ 図面 図面の第 \_\_\_\_\_ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。)

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条（PCT35条(2)）に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性 (N)	請求の範囲	2, 4-10	有
	請求の範囲	1, 3	無
進歩性 (IS)	請求の範囲	2, 5-10	有
	請求の範囲	1, 3, 4	無
産業上の利用可能性 (IA)	請求の範囲	1-10	有
	請求の範囲		無

2. 文献及び説明 (PCT規則70.7)

国際調査報告で引用された文献1 (JP, 5-39360, A) には、ポリテトラフルオロエチレン粒状粉末の製法において、ポリテトラフルオロエチレン微粉末を含フッ素化合物で被覆した後、乾燥させること、及び、該含フッ素化合物として本願発明と同様の含フッ素界面活性剤を用いることが記載されており、請求の範囲1, 3に記載された発明は、文献1に記載された発明とは実質的に差異はなく、よって、新規性を有しない。

請求の範囲4に記載された発明は、ポリテトラフルオロエチレン粒状粉末に電気絶縁性フィラーを含んだものであるが、当該ポリテトラフルオロエチレン粒状粉末自体は、例えば国際調査報告で引用された文献2 (JP, 8-208929, A) にも記載されているように、当該分野における周知の技術であるから、上記文献1に記載された発明に上記周知の技術を適用することは、当業者が適宜なし得る程度のことにならず、よって、請求の範囲4に記載された発明は進歩性を有しない。

なお、出願人は答弁書において、上記文献1には「実質的に乾燥時に帯電防止能を有する極性基含有有機化合物」について記載も示唆もなされていない旨の主張をしているが、上記文献1に記載された発明における含フッ素化合物が、本願発明において極性基含有有機化合物として列記されているものと同様である以上、上記文献1に記載された発明についても本願発明と同様の効果を有しているものと認められる。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



PCT

EP



国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)

[PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 FP-5693PCT	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220) 及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP98/03946	国際出願日 (日.月.年) 03.09.98	優先日 (日.月.年) 08.09.97
出願人 (氏名又は名称)  ダイキン工業株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。  
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 1 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☐ なし

☒ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int.Cl <sup>8</sup> C08J3/12, C08L27/18		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int.Cl <sup>8</sup> C08J3/12-16, C08L27/18		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-1998年 日本国登録実用新案公報 1994-1998年 日本国実用新案登録公報 1996-1998年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PX	J P, 10-298300, A (ダイキン工業株式会社) 10. 1 1月. 1998 (10. 11. 98) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-7
PX	J P, 9-241387, A (三井・デュボンフロロケミカル株式 会社) 16. 9月. 1997 (16. 09. 97) 特許請求の範囲& E P, 794213, A	1-7
X	J P, 5-39360, A (ジャパングアテックス株式会社) 1 9. 2月. 1993 (19. 02. 93) 特許請求の範囲及び第5頁左欄第29~44行& E P, 52679 7, A	1, 3, 4
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		
の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
01. 12. 98	08.12.98	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 加藤友也	4 F 9543
	電話番号 03-3581-1101	内線 3430

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 8-208929, A (ヘキスト・アクチエンゲゼルシャフト) 13. 8月. 1996 (13. 08. 96) 特許請求の範囲 & EP, 708131, B&DE, 443768 5, A&CA, 2158528, A&ZA, 9508880, A& MX, 9504457, A	1-10
A	JP, 4-309548, A (ダイキン工業株式会社) 02. 11 月. 1992 (02. 11. 92) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## PATENT COOPERATION TREATY

## PCT

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

4T  
Translation

Applicant's or agent's file reference FP-5693PCT	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP98/03946	International filing date (day/month/year) 03 September 1998 (03.09.1998)	Priority date (day/month/year) 08 September 1997 (08.09.1997)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08J 3/12, C08L 27/18		
Applicant DAIKIN INDUSTRIES, LTD.		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of 3 sheets, including this cover sheet.

☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of \_\_\_\_\_ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 11 January 1999 (11.01.1999)	Date of completion of this report 07 May 1999 (07.05.1999)
Name and mailing address of the IPEA/JP Japanese Patent Office, 4-3 Kasumigaseki 3-chome Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan Facsimile No.	Authorized officer  Telephone No. (81-3) 3581 1101

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP98/03946

## I. Basis of the report

### 1. With regard to the elements of the international application:\*

- ☒ the international application as originally filed
- ☐ the description:  
 pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the claims:  
 pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_, as amended (together with any statement under Article 19  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings:  
 pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the sequence listing part of the description:  
 pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

### 2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language \_\_\_\_\_ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

### 3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

### 4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

### 5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).\*\*

\* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

\*\* Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP98/03946

## V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

### 1. Statement

Novelty (N)	Claims	2,4-10	YES
	Claims	1,3	NO
Inventive step (IS)	Claims	2,5-10	YES
	Claims	1,3,4	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-10	YES
	Claims		NO

### 2. Citations and explanations

Document 1 [JP, 5-39360, A] cited in the ISR describes a process for producing a granular polytetrafluoroethylene powder, comprising the steps of covering a fine polytetrafluoroethylene powder with a fluorine-containing compound, and drying, and also describes the use of a fluorine-containing surfactant similar to that of the present application as said fluorine-containing compound. The subject matters of claims 1 and 3 do not appear to be novel, since they are not substantially different from the invention described in document 1.

The subject matter of claim 4 describes a granular polytetrafluoroethylene powder containing an electrically insulating filler, but the granular polytetrafluoroethylene powder is a well-known technique in this field as also described in document 2 [JP, 8-208929, A] cited in the ISR. So, it could have been conceived as required by a person skilled in the art, to apply the well-known technique to the invention described in document 1, and hence the subject matter of claim 4 does not appear to involve an inventive step.

The applicant insists, in the written application, to the effect that document 1 neither describes nor suggests any "organic compound containing polar groups, having an antistatic property in a substantially dry state." However, since the fluorine-containing compounds in the invention described in document 1 are enumerated as organic compounds containing polar groups in the present application, they appear to have the effect achieved in the present application, also in the invention described in document 1.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



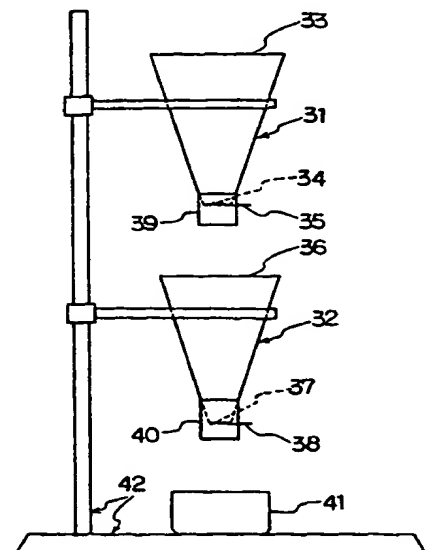
(51) 国際特許分類6 C08J 3/12, C08L 27/18	A1	(11) 国際公開番号 WO99/12996  (43) 国際公開日 1999年3月18日(18.03.99)
(21) 国際出願番号 PCT/JP98/03946 (22) 国際出願日 1998年9月3日(03.09.98) (30) 優先権データ 特願平9/243138 1997年9月8日(08.09.97) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.)[JP/JP] 〒530-8323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル Osaka, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 浅野道男(ASANO, Michio)[JP/JP] 二木賢治(FUTATSUGI, Kenji)[JP/JP] 辻 雅之(TSUJI, Masayuki)[JP/JP] 〒566-8585 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka, (JP) (74) 代理人 弁理士 朝日奈宗太, 外(ASAHINA, Sohta et al.) 〒540-0012 大阪府大阪市中央区谷町二丁目2番22号 NSビル Osaka, (JP)		(81) 指定国 CN, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書

(54) Title: **LOWLY CHARGEABLE GRANULAR POLYTETRAFLUOROETHYLENE POWDER AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME**

(54) 発明の名称 低帯電性ポリテトラフルオロエチレン粒状粉末およびその製法

(57) Abstract

A granular PTFE powder having a low electric charge even after drying, and a process for producing the same, which comprises bringing a polar organic compound having an antistatic property in a substantially dry state into contact with a granular powder of a polytetrafluoroethylene, and drying the mixture while leaving the organic compound in the granular powder.



乾燥後にも帯電性の低い P T F E 粒状粉末を提供する。  
 実質的に乾燥時に帯電防止能を有する極性基含有有機化合物をポリテトラフルオロエチレン粒状粉末と接触させたのち、該粒状粉末に極性基含有有機化合物を残留させたまま乾燥する低帯電性ポリテトラフルオロエチレン粒状粉末の製法。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SI	スロヴェニア
AM	アルメニア	FR	フランス	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AT	オーストラリア	GA	ガボン	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AU	オーストラリア	GB	英国	LT	リトアニア	SN	セネガル
AZ	アゼルバイジャン	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサウ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TR	トルコ
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
BR	ブラジル	HR	クロアチア	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CA	カナダ	ID	インドネシア	MW	マラウイ	US	米国
CF	中央アフリカ	IE	アイルランド	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CG	コンゴ	IL	イスラエル	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CH	スイス	IN	インド	NL	オランダ	YU	ユーゴスラビア
CI	コートジボアール	IS	アイスランド	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CM	カメルーン	IT	イタリア	NZ	ニュージーランド		
CN	中国	JP	日本	PL	ポーランド		
CU	キューバ	KE	ケニア	PT	ポルトガル		
CY	キプロス	KG	キルギスタン	RO	ルーマニア		
CZ	チェコ	KP	北朝鮮	RU	ロシア		
DE	ドイツ	KR	韓国	SD	スーダン		
DK	デンマーク	KZ	カザフスタン	SE	スウェーデン		
EE	エストニア	LC	セントルシア	SG	シンガポール		
ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン				

## 明 細 書

### 低帯電性ポリテトラフルオロエチレン 粒状粉末およびその製法

#### 技術分野

本発明は、帯電性の低下したポリテトラフルオロエチレン（PTFE）の粒状粉末およびその製法に関する。

#### 背景技術

PTFE、特に懸濁重合法でえられたPTFEは一旦平均粒径約100 $\mu$ m以下に粉碎されたのち、乾式造粒法、乳化分散造粒法、水中造粒法、湿潤造粒法など各種の造粒法により造粒され、要すれば整粒し平均粒径約100～600 $\mu$ mの粒状粉末とされる。この粒状粉末は整粒したのち粉体成形用などの成形用粉末として使用される。

しかし、PTFEは電氣的に絶縁性であるため乾燥状態で帯電しやすく、粉末流動性を損なうほか、輸送管や成形用金型に付着してしまう。一旦付着してしまふと別種の製品への切り替えのためには繁雑な洗浄作業が必要になり、特にPTFEを配管輸送しているばあいは切り替えは不可能である。

そこで、造粒後に無機酸や無機塩などのイオン解離性の物質（電解質）の水溶液で処理し、造粒された粒状粉末の静電気を電氣的に中和することが提案されている（特公昭53-13230号公報）。しかし、この方法では帯電したPTFE粒状粉末を一旦は中和できるが、電解質であるため乾燥後の粉体輸送時や成形時の摩擦による

再度の帯電には効果がない。

本発明者らは、界面活性剤の共存下で造粒した P T F E 粒状粉末が意外にも帯電性が低いことに気付いた。さらに検討を重ねたところ、界面活性剤の極性基が帯電防止機能をもち、しかも実質的に乾燥時、具体的には乾燥後の粉体輸送時や成形時にも帯電防止能を発揮することを見出し、本発明を完成するに至った。

本発明は、実質的に乾燥後にも帯電防止能を維持できる低帯電性 P T F E 粒状粉末およびその製法を提供することを目的とする。

#### 発明の開示

本発明は、実質的に乾燥後に帯電防止能を有する極性基含有有機化合物を P T F E 粒状粉末と接触させたのち、該粒状粉末に極性基含有有機化合物を残留させたまま乾燥する低帯電性 P T F E 粒状粉末の製法に関する。

この方法は、該極性基含有有機化合物を水溶液の状態で P T F E 粒状粉末と接触させたのち、洗浄することなく該粒状粉末を乾燥するのが好ましい。

対象とする P T F E 粒状粉末は、フィラーを含まないか、含んでいてもフィラーが電気絶縁性フィラーであるときに、特に効果を発揮できる。

実質的に乾燥後に帯電防止能を有する極性基含有有機化合物としては、界面活性剤、特にアニオン性または非イオン性界面活性剤であるのが好ましい。また界面活性剤を水溶液の状態で使用するばあい、濃度を 1 ～ 3 0 , 0 0 0 m g / リットル、特に 2 5 ～ 1 0 , 0 0 0 m g / リットルとするのが好ましい。



本発明はまた、極性基含有有機化合物を10～300ppm含有し、かつ帯電量が50V以下、好ましくは10V以下であるPTFE粒状粉末に関する。

#### 図面の簡単な説明

図1は、実施例における粉末流動性の測定に用いた装置の概略縦断面図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明の製法に使用できるPTFE粒状粉末としては、造粒法に限定されず、各種の造粒法で造粒してえられたPTFE粒状粉末があげられる（特公昭44-22619号、特公昭44-22620号、特公昭60-21694号、特開平3-259925号、特開平9-52955号、WO97/15611号およびWO97/11111号各公報）。また、特に帯電性が問題となるフィラーを含まないPTFE粒状粉末のほか、電気絶縁性フィラー入りPTFE粒状粉末に本発明の製法は有効である。ただ、界面活性剤を造粒時に使用する造粒法、たとえば乳化分散造粒法でえられたPTFE粒状粉末または導電性フィラー入りのPTFEについては、帯電防止能を有する極性基含有有機化合物（以下、単に「帯電防止性化合物」ということもある）の量を減少させてもよい。

特開平3-255133号公報に疎水性フィラー入りPTFE粒状粉末の表面に付着しているフィラーを界面活性剤水溶液で攪拌洗浄して除去する方法が開示されている。しかし、この方法は表面のフィラーを界面活性剤水溶液で洗い流すことを目的としているため、処理後に

界面活性剤を水洗して除去しているので、帯電防止性は改善されていないものと思われる。もちろん、処理後の粒状粉末の帯電性の低下についてはもとより、電氣的性質にも触れていない。

本発明における P T F E としてはテトラフルオロエチレンの単独重合体でもよいが、非熔融加工性の特性を失わない範囲で 5 % 以下の共重合成分を含む変性 P T F E であってもよい。粒状粉末は造粒後そのまま本発明における低帯電処理に供してもよく、整粒工程を経てから低帯電処理に供してもよい。また、一旦乾燥したのちであっても、水に濡れたままであってもよい。

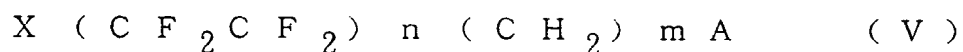
フィラー入りの P T F E 粒状粉末は従来公知の方法で製造されたものが対象となる。しかし、前記のとおり帯電性が特に問題となる絶縁性のフィラーを含むばあいには本発明は有効である。電気絶縁性のフィラーとしては、たとえばガラス繊維や粉末、二硫化モリブデン粉末、フッ化雲母粉末などの無機フィラー；全芳香族ポリエステル樹脂粉末、ポリイミド粉末、ポリフェニレンサルファイド粉末、テトラフルオロエチレンーパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体粉末などの有機フィラーなどがあげられる。導電性フィラーとしては、たとえば青銅粉末、金粉末、銀粉末、ステンレス鋼粉末などの金属粉末および繊維やコークス粉末、カーボン繊維などがあげられる。これらのうち、ガラス繊維などの親水性フィラーは予めアミノシランなどの表面処理剤で疎水化処理をしておくのが好ましい。

帯電防止性化合物としては、実質的に乾燥時に帯電防止能を有する極性基含有有機化合物であればよい。好ま

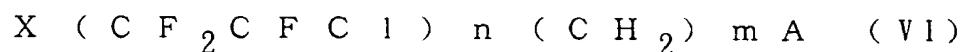
しい帯電防止性化合物としては界面活性剤、ポリメチルメタクリレート、ポリウレタンなどがあげられ、これらのうちフッ素樹脂の物性への影響のない界面活性剤が好ましい。

界面活性剤はアニオン性、カチオン性、非イオン性のいずれも使用できる。本発明では界面活性剤を粒状粉末に残留させることにより所望の効果がえられるため、フッ素樹脂に残留させやすい点からアニオン性と非イオン性界面活性剤、特に非イオン性界面活性剤が好ましい。

アニオン性界面活性剤としては、たとえば高級脂肪酸およびその塩、アルキル硫酸塩、アルキルスルホン酸塩、アルキルアリールスルホン酸塩、アルキルリン酸エステルなど既知のものが使用できるが、とくに好ましいアニオン性界面活性剤としては高級アルコール硫酸エステル塩、たとえばラウリル硫酸ナトリウム、あるいはフルオロアルキル基またはクロロフルオロアルキル基を有する含フッ素カルボン酸系または含フッ素スルホン酸系のアニオン性界面活性剤があげられ、代表的な化合物としては、式(V)：



または式(VI)：



(式中、Xは水素原子、フッ素原子または塩素原子、nは3～10の整数、mは0または1～4の整数、Aはカルボキシ基、スルホン酸基またはそれらのアルカリ金属もしくはアンモニウム残基を表わす)で示される化合物があげられる。

これらのうち、成形物を加熱焼成したとき着色を生じ

にくい点から、疎水性基としてパーフルオロアルキル基またはパークロロフルオロアルキル基を含有するアニオン性界面活性剤が好ましい。

アニオン性界面活性剤における極性基としては、スルホン酸基、硫酸エステル基、リン酸エステル基などである。

前記非イオン性界面活性剤としては、たとえばポリオキシエチルアミンオキシド類、アルキルアミンオキシド類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル類、ソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類、グリセリンエステル類、ポリオキシエチレンアルキルアミン、炭素数3～4のポリ（オキシアルキレン）単位からなる疎水性セグメントとポリ（オキシエチレン）単位からなる親水性セグメントを有するセグメント化ポリアルキレングリコール類、およびこれらの誘導体などがあげられる。

より具体的には、ポリオキシエチルアミンオキシド類としては、ジメチルオキシエチルアミンオキシドなどがあげられる。

アルキルアミンオキシド類としては、ジメチルラウリルアミンオキシド、ジメチルオレイルアミンオキシドなどがあげられる。

ポリオキシエチレンアルキルエーテル類としては、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンベヘニルエーテルなどがあげられる。

ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類としては、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテルなどがあげられる。

ポリオキシエチレン脂肪酸エステル類としては、ポリオキシエチレンモノラウリン酸エステル、ポリオキシエチレンモノオレイン酸エステル、ポリオキシエチレンモノステアリン酸エステルなどがあげられる。

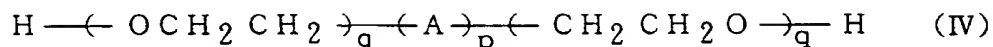
ソルビタン脂肪酸エステル類としては、ソルビタンモノラウリン酸エステル、ソルビタンモノパルミチン酸エステル、ソルビタンモノステアリン酸エステル、ソルビタンモノオレイン酸エステルなどがあげられる。

ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類としては、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウリン酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミチン酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアリン酸エステルなどがあげられる。

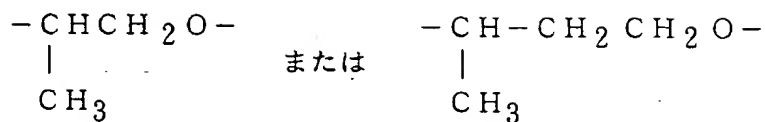
グリセリンエステル類としては、モノミリスチン酸グリセリル、モノステアリン酸グリセリル、モノオレイン酸グリセリルなどがあげられる。

また、これらの誘導体としては、たとえばポリオキシエチレンアルキルフェニルホルムアルデヒド縮合物、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸塩などがあげられる。

疎水性セグメントと親水性セグメントを有するセグメント化ポリアルキレングリコール類としては、たとえば式(IV)：

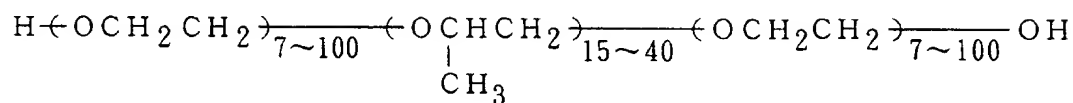


(式中、Aは



pは5～200の整数、qは2～400の整数である)で示されるものが好ましい。これらのうち、PTFE樹脂に吸着されやすいという点からpは15～40、qは7～100が好ましい。

これらの中でも好ましいものとしてはアミノキシド類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類およびセグメント化ポリアルキレングリコール類であり、さらに好ましいものとしてはポリオキシエチルアミノキシドおよび



である。

成形物を加熱焼成したとき着色を生じにくい点からは、炭素数3～4のポリ(オキシアルキレン)単位からなる疎水性セグメントとポリ(オキシエチレン)単位からなる親水性セグメントとを有する非イオン性界面活性剤が好ましい。

非イオン性界面活性剤における極性基としてはポリオキシエチレン部分、ポリオキシプロピレン部分、ポリオキシブチレン部分などである。

カチオン性界面活性剤としては、たとえばポリビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、ポリジメチルアミノエチルメタクリレート4級化合物、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロライドなどがあげられる。

カチオン性界面活性剤における極性基としてはアンモニウム塩部分である。

帯電防止性化合物と P T F E 粒状粉末とを接触させる方法としては、

( 1 ) P T F E 粒状粉末を帯電防止性化合物の水溶液中に投入する方法、

( 2 ) P T F E 粒状粉末に帯電防止性化合物の水溶液を噴霧する方法、

( 3 ) P T F E 粒状粉末の造粒 ( 整粒 ) 後ただちに帯電防止性化合物を造粒槽に投入する方法などがある。これらのうち製造コストの点から ( 3 ) の方法が好ましい。

かかる接触により帯電防止性化合物が P T F E 粒状粉末に付着する。この付着し残留している状態で、要すれば過剰の帯電防止性化合物水溶液を分離したのち、乾燥する。

本発明では帯電防止性化合物を P T F E 粒状粉末に残留させる必要があるため、接触処理後水洗などの洗浄は特に必要としない。

P T F E 粒状粉末に残留させる帯電防止性化合物の量は、P T F E 粒状粉末に対して 1 0 ~ 3 0 0 p p m、特に 2 0 ~ 1 5 0 p p m であることが好ましい。この残留量とすることにより P T F E 粒状粉末の帯電量を 5 0 V 以下、好ましくは 3 0 V 以下、特に 1 0 V 以下にすることができる。

本発明の製法によれば、P T F E 粒状粉末の本来の特性を損なわずに、実質的に乾燥後にも P T F E 粒状粉末の帯電を防止でき粉末流動性が損なわれず成形用金型への付着を防止できる。

つぎに本発明の製法を実施例に基づいて説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

なお、実施例および比較例で評価した特性はつぎの測定法による。

見かけ密度 : J I S K 6 8 9 1 - 5 . 3 に準じて測定した。

粉碎後の平均粒径（一次粒子の粒径）

ウェットシープ法 : J I S 標準ふるい 2 0 メッシュ（ふるい目の開き  $840\ \mu\text{m}$ ）、2 5 0 メッシュ（ふるい目の開き  $62\ \mu\text{m}$ ）、2 7 0 メッシュ（ふるい目の開き  $53\ \mu\text{m}$ ）、3 2 5 メッシュ（ふるい目の開き  $44\ \mu\text{m}$ ）および 4 0 0 メッシュ（ふるい目の開き  $37\ \mu\text{m}$ ）が使用される。まず、2 0 メッシュふるいを 2 5 0 メッシュふるいの上に重ねる。5 g の粉末試料を 2 0 メッシュふるいの上に乗せて、シャワー霧吹きを用いて約 3 リットル /  $\text{m}^2$  の割合で約 3 0 秒間、四塩化炭素を霧吹くことにより、下方ふるい上に注意深く洗い落とす。試料が完全に洗い落とされたら、上方ふるいを取り除き、下方ふるいをまんべんなく約 4 分間霧吹く。その後、下方ふるいを空気乾燥し、このふるいの上に保留された乾燥粉末の重量を測定する。この一連の操作を 2 0 メッシュふるい和其他の 3 つの小メッシュふるいの 1 つとを用いて各々新しい 5 g の粉末試料について繰り返す。累積百分率をうるために各ふるい上に保留される粉末の重量に 2 0 を掛け、つぎにこれらの数値を対数確率紙上にふるい目の開きに対してプロットする。これらの点を直線で結び、累積重量百分率値 5 0 ( $d_{50}$ ) および 8 4 ( $d_{84}$ ) に相当する粒径を読み取り、次式によってウェットシープサイズ ( $d_{WS}$ )



を計算して求める。

$$\log_e d_{WS} = \log_e d_{50} - \frac{1}{2} \left( \log_e \frac{d_{34}}{d_{50}} \right)^2$$

流動性：特開平 3 - 2 5 9 9 2 5 号公報記載の方法に準じて測定した。

すなわち、測定装置としては、図 1（特開平 3 - 2 5 9 9 2 5 号公報記載の第 3 図に対応）に示されるごとく支持台 4 2 に中心線を一致させて支持した上下のホッパー 3 1 および 3 2 を用いる。上部ホッパー 3 1 は、入口 3 3 の直径 7 4 m m、出口 3 4 の直径 1 2 m m、入口 3 3 から出口 3 4 までの高さ 1 2 3 m m で、出口 3 4 に仕切板 3 5 があり、これによって中の粉末を保持したり落したりすることが適宜できる。下部ホッパー 3 2 は入口 3 6 の直径 7 6 m m、出口 3 7 の直径 1 2 m m、入口 3 6 から出口 3 7 までの高さ 1 2 0 m m で、上部ホッパーと同様出口 3 7 に仕切板 3 8 が設けられている。上部ホッパーと下部ホッパーとの距離は各仕切板の間が 1 5 c m となるように調節されている。なお図 1 中 3 9 および 4 0 はそれぞれ各ホッパーの出口カバーであり、4 1 は落下した粉末の受器である。

流動性の測定は被測定粉末約 2 0 0 g を 2 3 . 5 ~ 2 4 . 5 ℃ に調温した室内に 4 時間以上放置し、1 0 メッシュ（目の開き 1 6 8 0 ミクロン）でふるったのち、同温度で行なわれる。

（I） まず、容量 3 0 c c のコップに丁度 1 杯の被測定粉末を上部ホッパー 3 1 へ入れたのち、ただちに仕切板 3 5 を引抜いて粉末を下部ホッパーへ落す。落ちないときは針金でつついて落す。粉末が下部ホッパー 3 2 に

完全に落ちてから  $15 \pm 2$  秒間放置したのち下部ホッパーの仕切板 38 を引抜いて粉末が出口 37 から流れ落ちるかどうかを観察し、このとき 8 秒以内に全部流れ落ちたばあいを落ちたものと判定する。

(II) 以上と同じ測定を 3 回くり返して落ちるかどうかをみ、3 回のうち 2 回以上流れ落ちたばあいは流動性「良」と判定し、1 回も落ちないばあいは流動性「不良」と判定する。3 回のうち 1 回だけ流れ落ちたばあいは、さらに 2 回同じ測定を行ない、その 2 回とも落ちたばあいは結局その粉末の流動性は「良」と判定し、それ以外のばあいは流動性「不良」と判定する。

(III) 以上の測定で流動性「良」と判定された粉末については、つぎの同じ容量 30 cc のコップ 2 杯の粉末を上部ホッパーへ入れて前述したところと同様にして測定を行ない、結果が流動性「良」とできたときは順次粉末の杯数を増加してゆき、「不良」となるまで続け、最高 8 杯まで測定する。各測定の際には、前回の測定で下部ホッパーから流出した粉末を再使用してもよい。

(IV) 以上の測定で P T F E 粉末は使用量が多いほど流れ落ちにくくなる。

そこで流動性「不良」となったときの杯数から 1 を引いた数をもってその粉末の「流動性」と定める。

粒状粉末の平均粒径および粒度分布：上から順に 10、20、32、48、60 および 80 メッシュ（インチメッシュ）の標準ふるいを重ね、10 メッシュふるい上に P T F E 粒状粉末をのせ、ふるいを振動させて下方へ順次細かい P T F E 粒状粉末粒子を落下させ、各ふるい上に残留した P T F E 粒状粉末の割合を % で求めたのち、

対数確率紙上に各ふるいの目の開き（横軸）に対して残留割合の累積パーセント（縦軸）を目盛り、これらの点を直線で結び、この直線上で割合が50%となる粒径を求め、この値を平均粒径とする。また、1.0メッシュ、2.0メッシュ、3.2メッシュ、4.8メッシュ、6.0メッシュおよび8.0メッシュのふるいにそれぞれ残存する粒状粉末の重量%を粒度分布Aとする。

帯電防止性化合物の残留量：バイアル瓶にP T F E粒状粉末50gを入れ、密閉後、200℃で60分間加熱してサンプルを調製する。その後、バイアル瓶から注射器にてサンプルガス5ccをサンプリングし、ガスクロマトグラフィー法にて帯電防止性化合物を定量した。

帯電量：イオン システムズ社（I o n S y s t e m s , I n c . ）製ハンディ静電測定器S F M 7 7 5を用いて測定した。

引張強度（以下、T S ともいう）および伸び（以下、E L ともいう）：内径100mmの金型に25gの粉末を充填し、約30秒間かけて最終圧力が約300kg/cm<sup>2</sup>となるまで徐々に圧力を加え、さらに2分間その圧力に保ち予備成形体をつくる。金型から予備成形体を取り出し、365℃に保持してある電気炉へこの予備成形体を入れ、3時間焼成後、取り出して焼成体をうる。この焼成体からJ I S ダンベル3号で試験片を打ち抜き、J I S K 6 8 9 1 - 5 . 8 に準拠して、総荷重500kgのオートグラフを用い、引張速度200mm/分で引張り、破断時の応力と伸びを測定する。

白色度（Z 値）：造粒粉末200gを、直径50mmの金型に充填し、成形圧力300kg/cm<sup>2</sup>で5分間保持

し、えられた予備成形品（直径約 50 mm、厚さ 50 mm）を室温から 50 °C / hr の昇温速度で 365 °C まで昇温し、365 °C で 5.5 時間保持した後、50 °C / hr で冷却した成形品を、端から約 25 mm（中心部分）のところで、旋盤で横割りし、切り出した部分の中心部の Z 値を国際照明委員会の定める X Y Z 系の Z 値測定法に基づいて測定した。

#### 実施例 1 ～ 4

コーン翼を備えた 200 リットル造粒槽にイオン交換水を 120 ～ 150 リットル仕込み 20 ～ 28 °C に温度調節する。平均粒径 34  $\mu$ m に粉碎された懸濁重合法でえられた P T F E 粉末（ダイキン工業（株）製のポリフロン T F E モールディングパウダー M - 12。T F E の単独重合体）30 kg を造粒槽に仕込む。ついでコーン翼を 400 r p m で回転させ、2 ～ 3 分後、有機液体として  $C H_2 C l_2$  を 19.1 kg 添加する。引き続き 5 分間 400 r p m で攪拌し有機液体と P T F E 粉末をなじませたのち、造粒槽の内容物を槽外のラインミキサーに通し外部循環を 10 分間行なう。造粒槽内を 15 分間かけて 37 ～ 38 °C に昇温し、その温度で 60 分間維持して有機液体を留去して P T F E 粒状粉末をうる。えられた P T F E 粒状粉末の物性と該粉末から成形した成形品の物性を前記の方法で調べた。結果を表 1 に示す。

この P T F E 粒状粉末についてつぎの低帯電化処理を行なう。

前記 P T F E 粒状粉末の水性分散液に、表 1 に示す濃度（P T F E 粒状粉末に対する濃度）になるよう 5 % 界面活性剤水溶液を添加し、5 分間攪拌する。

攪拌停止後 150 メッシュのふるいを用い粒状粉末を水と分離し、分取した粒状粉末を水洗せずに箱型熱風循環式乾燥機を用い 165℃で 20 時間かけて乾燥して、本発明の低帯電化処理 PTFE 粒状粉末をうる。

この低帯電化処理 PTFE 粒状粉末の物性と該粉末から成形した成形品の物性を前記の方法で調べた。結果を表 1 に示す。

表 1 に示す界面活性剤はつぎのものである。

DS-101：パーフルオロオクタン酸アンモニウム。  
ダイキン工業（株）製のアニオン性界面活性剤。

プロノン #208：つぎの式で示される日本油脂（株）製の非イオン性界面活性剤。

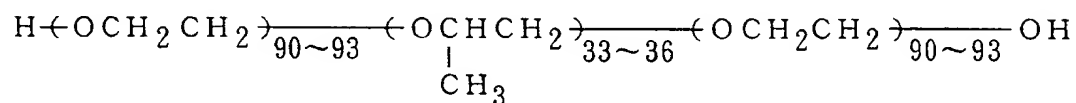


表 1

	実施例 1		実施例 2		実施例 3		実施例 4	
	処理前	処理後	処理前	処理後	処理前	処理後	処理前	処理後
低帯電化処理条件	界面活性剤の種類							
	界面活性剤の濃度 (重量%対PTFE粒状粉末)							
粒状粉末物性	見かけ密度 (g/cm <sup>3</sup> )		DS-101		DS-101		プロノン # 208	
	流動性		0.05		0.1		0.025	
	帯電量 (V)		0.83		0.83		0.83	
	10on		8.0		7.0		8.0	
	20on		20.0		8.0		8.0	
	32on		320.0		330.0		310.0	
	48on		0.0		0.0		0.0	
	60on		0.0		0.0		0.0	
	80on		4.0		5.0		6.6	
	80pass		54.4		48.2		53.3	
残留帯電防止性化合物量(ppm)	平均粒径 (μm)		21.8		17.8		16.5	
			16.2		23.5		17.5	
			3.6		5.5		6.1	
			340		310		340	
			57		110		62	
成形品物性	TS (kg/cm <sup>2</sup> G)		430		390		400	
	EL (%)		400		380		390	
	白濁度 (Z 値)		110.1		110.1		111.1	

なお、表の粒度分布欄の 10 on は 10 メッシュのふるい上に、20 on は 20 メッシュのふるい上に、32 on は 32 メッシュのふるい上に、48 on は 48 メッシュのふるい上に、60 on は 60 メッシュのふるい上、80 on は 80 メッシュのふるい上にいずれも残存する粒子の割合を示しており、80 pass は 80 メッシュのふるいを通して粒子の割合を示している。

#### 実施例 5

粉碎後の平均粒径が  $25\ \mu\text{m}$  の P T F E 粉末（ダイキン工業（株）製のポリフロン T F E モールディングパウダー M - 1 1 1 : 変性 P T F E） $9.90\ \text{kg}$ （ドライ基準）と予めアミノシランカップリング剤で撥水処理されたガラス繊維（平均直径  $12\ \mu\text{m}$ 、平均繊維長  $80\ \mu\text{m}$ ） $1.10\ \text{kg}$  とを内容量  $75$  リットルのヘンシェルミキサーを用いて予備混合する。

内容量  $10$  リットルの造粒槽にイオン交換水  $6$  リットルを入れ、さらに前記予備混合してえられた P T F E 粉末とガラス繊維の混合物  $2\ \text{kg}$  を入れる。これに塩化メチレン（水と液-液界面を形成する有機液体） $1200\ \text{ml}$  を添加し、コーン翼を用いて  $800\ \text{rpm}$  での攪拌下、 $25 \pm 2^\circ\text{C}$  で  $5$  分間造粒する。

さらに、 $100\ \text{mm}\ \phi$  のディスパー翼を用いて  $2000\ \text{rpm}$  で  $2$  分間攪拌を続ける。

つぎに、コーン翼を用いて  $800\ \text{rpm}$  での攪拌下、 $25 \pm 2^\circ\text{C}$  で  $10$  分間整粒したのち、槽内温度を  $20$  分間かけて  $38^\circ\text{C}$  まで昇温し、P T F E 粒状粉末をうる。えられた P T F E 粒状粉末の物性と該粉末から成形した成形品の物性を前記の方法で調べた。結果を表 2 に示す。

この P T F E 粒状粉末についてつぎの低帯電化処理を行なう。

前記 P T F E 粒状粉末の水性分散液に非イオン性界面活性剤であるプロノン # 2 0 8 の 5 % 水溶液を表 1 に示す濃度となるよう添加し、4 0 0 r p m で 5 分間攪拌する。攪拌を停止したのち、1 5 0 メッシュのふるいを用いて分離し、分取した粒状粉末を水洗せずに箱型熱風循環式乾燥機を用い 1 6 5 °C で 1 6 時間かけて乾燥して、フィラー入りの低帯電化処理 P T F E 粒状粉末をうる。

この低帯電化処理 P T F E 粒状粉末の物性と該粉末から成形した成形品の物性を前記の方法で調べた。結果を表 2 に示す。

#### 実施例 6

粉碎後の平均粒径が 2 5  $\mu$  m の変性 P T F E 粉末（ダイキン工業（株）製のポリフロン T F E モールディングパウダー M - 1 1 1 ） 9 . 9 0 k g （ドライ基準）と全芳香族ポリエステル樹脂粉末（住友化学工業（株）製のエコノール。微粉碎品。平均粒径 3 0 ~ 4 0  $\mu$  m ） 1 . 1 0 k g とを内容量 7 5 リットルのヘンシェルミキサーを用いて予備混合する。

内容量 1 0 リットルの造粒槽にイオン交換水 6 リットルを入れ、さらに前記予備混合してえられた P T F E 粉末とエコノールの混合物 2 k g を入れる。これに塩化メチレン（水と液-液界面を形成する有機液体） 1 2 0 0 m l を添加し、コーン翼を用いて 8 0 0 r p m での攪拌下、2 5  $\pm$  2 °C で 5 分間造粒する。

さらに、1 0 0 m m  $\phi$  のディスパー翼を用いて 2 0 0 0 r p m で 2 分間攪拌を続ける。



つぎに、コーン翼を用いて 800 rpm での攪拌下、 $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$  で 10 分間整粒したのち、槽内温度を 20 分間かけて  $38^{\circ}\text{C}$  まで昇温し、P T F E 粒状粉末をうる。えられた P T F E 粒状粉末の物性と該粉末から成形した成形品の物性を前記の方法で調べた。結果を表 2 に示す。

この P T F E 粒状粉末についてつぎの低帯電化処理を行なう。

前記 P T F E 粒状粉末の水性分散液にアニオン性界面活性剤であるテトラデセンスルホン酸ナトリウム (S O S) の 5 % 水溶液を表 2 に示す濃度となるよう添加し、400 rpm で 5 分間攪拌する。攪拌を停止したのち、150 メッシュのふるいを用いて分離し、分取した粒状粉末を水洗せずに箱型熱風循環式乾燥機を用い  $165^{\circ}\text{C}$  で 16 時間かけて乾燥して、フィルター入りの低帯電化処理 P T F E 粒状粉末をうる。

この低帯電化処理 P T F E 粒状粉末の物性と該粉末から成形した成形品の物性を前記の方法で調べた。結果を表 2 に示す。

表 2

		実施例 5		実施例 6	
		処理前	処理後	処理前	処理後
低帯電化処理条件	界面活性剤の種類	—	プロノン # 208	—	SOS
	界面活性剤の濃度 (重量%対PTFE粒状粉末)	—	0.025	—	0.025
粒状粉末物性	見かけ密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	0.76	0.76	0.70	0.70
	流動性	8.0	8.0	8.0	8.0
	帯電量 (V)	120.0	0.0	220.0	0.0
	粒度分布 (重量%)	10on	0.0	0.0	0.0
		20on	5.8	16.3	16.4
		32on	47.9	32.5	32.9
		48on	39.7	30.0	29.7
		60on	5.1	9.7	9.6
		80on	1.1	8.0	7.8
		80pass	0.4	2.5	2.6
	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	540	540	500	500
残留帯電防止性化合物量(ppm)		—	60	—	68
成形品物性	TS ( $\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ )	160	160	160	1190
	EL (%)	328	328	300	3
	白色度 (Z 値)	96.7	96.7	—	111.1

## 産業上の利用可能性

本発明の製法によれば、乾燥後にも帯電を抑制でき、輸送や成形時の粉末流動特性を良好に維持できる。

## 請求の範囲

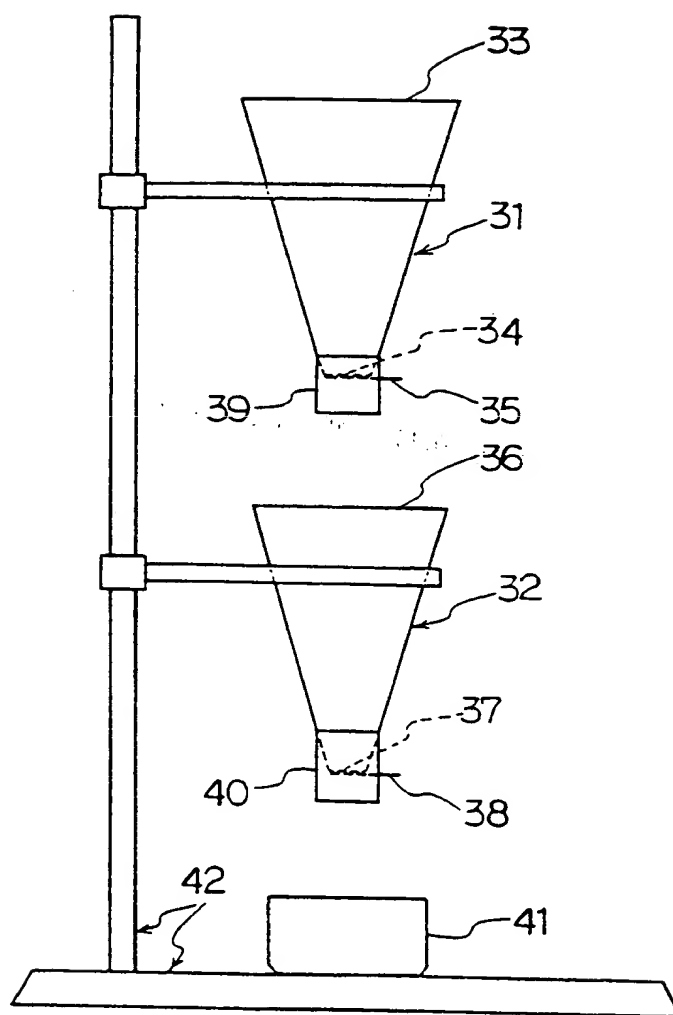
1. 実質的に乾燥時に帯電防止能を有する極性基含有有機化合物をポリテトラフルオロエチレン粒状粉末と接触させたのち、該粒状粉末に極性基含有有機化合物を残留させたまま乾燥する低帯電性ポリテトラフルオロエチレン粒状粉末の製法。
2. 実質的に乾燥時に帯電防止能を有する極性基含有有機化合物を水溶液の状態でポリテトラフルオロエチレン粒状粉末と接触させたのち、洗浄することなく該粒状粉末を乾燥する請求の範囲第1項記載の製法。
3. ポリテトラフルオロエチレン粒状粉末がフィラーを含まない請求の範囲第1項～第2項のいずれかに記載の製法。
4. ポリテトラフルオロエチレン粒状粉末が電気絶縁性フィラーを含む請求の範囲第1項～第2項のいずれかに記載の製法。
5. 極性基含有有機化合物が界面活性剤である請求の範囲第1項～第4項のいずれかに記載の製法。
6. 界面活性剤がアニオン性または非イオン性界面活性剤である請求の範囲第5項記載の製法。
7. 水溶液の状態で界面活性剤を使用する請求の範囲第5項～第6項のいずれかに記載の製法。
8. 極性基含有有機化合物を10～300ppm含有するポリテトラフルオロエチレン粒状粉末であって、帯電量が50V以下であるポリテトラフルオロエチレン粒状粉末。
9. 帯電量が10V以下である請求の範囲第8項記載の粉

末。

10. 極性基含有有機化合物が非イオン系界面活性剤である請求の範囲第8項または第9項記載の粉末。

1/1

FIG. 1



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/03946

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>6</sup> C08J3/12, C08L27/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>6</sup> C08J3/12-16, C08L27/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1998

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1998 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1998

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	JP, 10-298300, A (Daikin Industries, Ltd.), 10 November, 1998 (10. 11. 98), Claims (Family: none)	1-7
PX	JP, 9-241387, A (Du Pont-Mitsui Fluorochemicals Co., Ltd.), 16 September, 1997 (16. 09. 97), Claims & EP, 794213, A	1-7
X	JP, 5-39360, A (Japan Gore-Tex Inc.), 19 February, 1993 (19. 02. 93), Claims ; page 5, left column, lines 29 to 44 & EP, 526797, A	1, 3, 4
A	JP, 8-208929, A (Hoechst AG.), 13 August, 1996 (13. 08. 96), Claims & EP, 708131, B & DE, 4437685, A & CA, 2158528, A & ZA, 9508880, A & MX, 9504457, A	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

 Date of the actual completion of the international search  
 1 December, 1998 (01. 12. 98)

 Date of mailing of the international search report  
 8 December, 1998 (08. 12. 98)

 Name and mailing address of the ISA/  
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/03946

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 4-309548, A (Daikin Industries, Ltd.), 2 November, 1992 (02. 11. 92), Claims (Family: none)	1-10



## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 98/03946

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>6</sup> C 08 J 3/12, C 08 L 27/18

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>6</sup> C 08 J 3/12-16, C 08 L 27/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-1998年  
 日本国登録実用新案公報 1994-1998年  
 日本国実用新案登録公報 1996-1998年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P X	J P, 10-298300, A (ダイキン工業株式会社) 10. 1 1月. 1998 (10. 11. 98) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-7
P X	J P, 9-241387, A (三井・デュボンフロロケミカル株式 会社) 16. 9月. 1997 (16. 09. 97) 特許請求の範囲& E P, 794213, A	1-7
X	J P, 5-39360, A (ジャパングアテックス株式会社) 1 9. 2月. 1993 (19. 02. 93) 特許請求の範囲及び第5頁左欄第29~44行& E P, 52679 7, A	1, 3, 4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01. 12. 98

国際調査報告の発送日

08.12.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

加藤友也

印

4 F

9543

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 8-208929, A (ヘキスト・アクチングゼルシャフト) 13. 8月. 1996 (13. 08. 96) 特許請求の範囲&EP, 708131, B&DE, 443768 5, A&CA, 2158528, A&ZA, 9508880, A& MX, 9504457, A	1-10
A	J P, 4-309548, A (ダイキン工業株式会社) 02. 11 月. 1992 (02. 11. 92) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10